

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報 (A) 昭61-46203

⑬ Int.Cl.
B 01 D 13/00
13/04

識別記号 庁内整理番号
B-8014-4D
N-8314-4D

⑭ 公開 昭和61年(1986)3月6日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全8頁)

⑮ 発明の名称 複合半透膜及びその製造方法

⑯ 特 願 昭59-166874
⑰ 出 願 昭59(1984)8月9日

⑱ 発明者 池田 健一 茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内
⑲ 発明者 山本 省一 茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内
⑳ 発明者 滝井 知子 茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内
㉑ 出願人 日東電気工業株式会社 茨木市下穂積1丁目1番2号
㉒ 代理人 弁理士 牧野 逸郎

明細書

1. 発明の名称

複合半透膜及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 薄膜としたときの水との接触角が65°以下である第1の重合体としての親水性重合体よりもなる半透膜が、実質的に孔径が0.1~2μmである微孔を有するスポンジ状の第2の重合体としてのポリスルホンよりなる多孔質層の上に直接に支持されていることを特徴とする複合半透膜。
- (2) 薄膜としたときの水との接触角が65°以下である第1の重合体としての親水性重合体よりもなる半透膜上に、
- (a) 第2の重合体としてのポリスルホンと、上記親水性重合体を溶解しないが、上記ポリスルホンを溶解する有機溶剤とからなるポリスルホン溶液を塗布し、この溶液を白化させた後、
- (b) 上記親水性重合体及びポリスルホンのいずれをも溶解しないが、上記有機溶剤と相溶し得

る凝固溶剤に浸漬することを特徴とする複合半透膜の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は複合半透膜及びその製造方法に関し、詳しくは、親水性重合体からなる半透膜が疎水性重合体からなる多孔性支持膜に一体化された強度にすぐれた複合半透膜及びその製造方法に関する。

本発明者らは、ポリキナゾロンよりなる膜が液体分離用の半透膜としてすぐれた性質を有することを明らかにしている(例えば、特開昭56-53703公報)。しかし、このポリキナゾロンよりなる膜を湿润膜、通常は含水膜として得ると、これを乾燥すると、膜が著しく収縮すると共に、乾燥した後に再び水中に浸漬しても最早透水性を有しない。従つて、湿润膜の状態でその保存や輸送を行なう必要があり、手間を要し、また、不便でもある。

一方、近年、大きい除去率と透水速度とを有する逆浸透膜を得るために、重合体を溶解させた製膜溶液を予め調製した多孔性膜上に塗布して、半

特開昭61-46203(2)

透性を有する重合体薄膜を多孔性膜上に形成させた複合半透膜が種々提案されている。しかし、ポリキナゾロンは、通常の有機溶剤に溶解し難く、N-メチルピロリドンのような高沸点非プロトン性極性溶剤ほか、特殊な有機溶剤にのみよく溶解し、一方、これらの溶剤は、複合半透膜の製造に多用されるポリスルホン多孔性支持膜、通常、限外濾過膜を溶解する。従つて、ポリキナゾロンを溶解力の大きいかかる有機溶剤に溶解して膜溶液液を調製し、これを予め調製したポリスルホンからなる多孔性支持膜上に塗布し、ポリキナゾロンを凝固、半透膜化させる方法によつては、上記溶剤が支持膜を溶解し、その多孔性構造を破壊するので、複合半透膜を得ることができない。

特に、親水性を有するポリキナゾロンをポリスルホン多孔性膜と複合膜化する場合、上記の問題以外にも、ポリスルホンが疎水性であるため、ポリキナゾロン半透膜とポリスルホン多孔性膜とが密着性に劣り、ポリキナゾロン半透膜がポリスルホン多孔性膜より容易に剥離する問題がある。

性重合体よりなる半透膜上に疎水性重合体の希薄溶液を塗布、乾燥し、その表面を疎水化する工程を必要とするため、手間を要して生産性に劣る問題がある。

そこで、本発明者らは、親水性重合体が疎水性ポリスルホン多孔性支持膜に一体化されてなる複合半透膜の製造について更に観察研究した結果、親水性を有するポリキナゾロンやその他の重合体からなる半透膜上にポリスルホン溶液を塗布し、「白化」させた後、凝固溶剤に浸漬することによつて、上記親水性重合体からなる半透膜の表面を予め疎水化する工程を省略して、角、上記親水性重合体薄膜がポリスルホン多孔性支持膜に密着性よく一体化されてなる強度にすぐれた複合半透膜を得ることができると共に、かくして得られる複合半透膜は、乾燥によつても収縮せず、また、乾燥した後もこれを水に再浸漬することにより、当初と同じ膜性能を有することを見出して本発明に至つたものである。

本発明による複合半透膜は、薄膜としたときの

同様に、親水性を有するポリイミドのほか、ポリアミドイミド、ポリアミド等も耐熱性を有する半透膜を与えることが知られているが、いずれもこれらを溶解する溶剤がポリスルホンを溶解し、また、親水性重合体とポリスルホン多孔性膜とが密着性に劣り、上記と同様の問題があるため、上記したような方法によつては、複合半透膜を得ることができない。

本発明者らは上記した問題を解決するために、従来の方法とは基本的に異なり、親水性を有するポリキナゾロンやその他の重合体からなる半透膜上に、予め疎水性を有する重合体の希薄溶液を塗布し、乾燥して、その表面を疎水化した後、ポリスルホン溶液を塗布し、凝固溶剤に浸漬することによつて、半透性を有する親水性重合体薄膜が疎水性を有するポリスルホン多孔性支持膜に密着性よく一体化されてなる強度にすぐれた複合半透膜を得ることができることを既に見出している(特願昭58-164307号)。

しかし、この方法によれば、上記のように親水

水との接触角が65°以下である第1の重合体としての親水性重合体よりなる半透膜が、実質的に孔径が0.1~2μmである微孔を有するスポンジ状の第2の重合体としてのポリスルホンよりなる多孔質層の上に直接に支持されていることを特徴とし、かかる複合半透膜は、本発明に従つて、薄膜としたときの水との接触角が65°以下である第1の重合体としての親水性重合体よりなる半透膜上に、

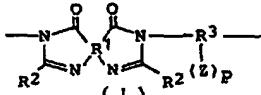
(a) 第2の重合体としてのポリスルホンと、上記親水性重合体を溶解しないが、上記ポリスルホンを溶解する有機溶剤とからなるポリスルホン溶液を塗布し、この溶液を白化させた後、

例 上記親水性重合体及びポリスルホンのいずれをも溶解しないが、上記有機溶剤と相溶し得る凝固溶剤に浸漬することによつて製造される。

本発明において用いる親水性重合体は、薄膜としたときに水との接触角が65°以下、好ましくは62°以下である重合体からなる。薄膜としたときの水との接触角が65°よりも大きい疎水性

を有する重合体からなる薄膜の場合は、通常、複合半透膜の製造に使用されるポリスルホンが、薄膜としたときの水との接触角が65°よりも大きい疏水性を有するために、必ずしも本発明の方法によらずとも、その重合体薄膜にポリスルホン溶液を直接塗布し、凝固溶剤に浸漬することにより、密着性にすぐれた複合半透膜を得ることができる。尚、本発明においては、重合体が疎水性であるとは、薄膜としたときに、水との接触角が65°よりも大きいことをいう。

従つて、本発明においては、かかる親水性重合体として、例えば、ポリキナゾロン、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド等からなり、その薄膜としたときの水との接触角が65°以下である重合体を挙げることができるが、特に好ましい具体例として、例えば、一般式

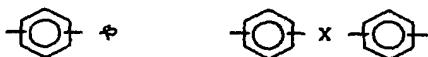


(但し、R'は4価の芳香族基、R²はそれぞれ

-C(CH₃)₂-、-SO₂-、-O-、-CO-等を好ましい例として挙げることができる。また、R²はアルキル基又は芳香族基であり、好ましくは炭素数1~4のアルキル基、特に好ましくはメチル基、又はフェニル基である。上記繰返し単位中に2つのR²が結合されているが、これらは必ずしも同じである必要はない。

次に、R³は(p+2)価の炭化水素基であり、詳しくは、(p+2)価の芳香族、脂肪族若しくは脂環族炭化水素基、又はこれらの炭化水素基が前記した2価の結合基Xで結合されている(p+2)価の有機基である。

特に、R³は芳香族基であることが好ましく、従つて、前記一般式においてp=0のとき、R³は2価の芳香族基であることが好ましく、かかる芳香族基の具体例として、例えば、

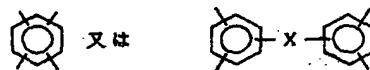


を挙げることができる。ここに、Xは前記した結合基である。

独立にアルキル基又は芳香族基、R³は(p+2)価の炭化水素基、Zはカルボキシル基、スルホン酸基又はその金属塩基を示し、pは0又は1~4の整数を示し、また、pが0である繰返し単位が全繰返し単位の75モル%以下である。)

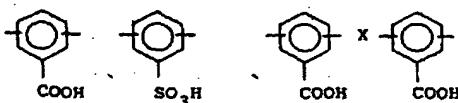
で表わされるビスキナゾロン単位を繰返し単位とするポリキナゾロンを挙げることができる。このようなポリキナゾロンは、その改良された製造方法が、例えば、特開昭57-12027号に記載されている。

上記一般式(1)において、R'は4価の芳香族基であり、特に、アルキル基等のような置換基を有していてもよい



等が好ましい。ここに、Xは2価の結合基であり、この結合基とは原子価結合、アルキレン基又は(炭素原子と)異種原子(団)よりなる2価基を意味し、具体例として、例えば、-CH₂-、-

また、前記一般式(1)において、Zはカルボキシル基、スルホン酸基又はそれらのナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩基であり、従つて、pが1~4の整数のとき、例えば、p=1のとき、好ましい3価の芳香族基の具体例として、例えば、



等を挙げることができる。

半透膜を形成するための上記ポリキナゾロンは、pが0である繰返し単位が全繰返し単位の75モル%以下を占めることが必要である。pが0である繰返し単位が全繰返し単位の75モル%よりも多いときは、かかるポリキナゾロンの薄膜の水との接触角が65°よりも大きく、本発明によれば疎水性を有することとなるからである。

本発明においては、かかる親水性重合体からなる半透膜上にポリスルホン多孔性膜を複合化するに際して、上記ポリスルホンと、上記親水性重合

体を溶解しないが、上記ポリスルホンを溶解する有機溶剤とからなるポリスルホン溶液を塗布し、所定時間放置してこの溶液を白化させた後、上記親水性重合体及びポリスルホンのいずれをも溶解しないが、上記有機溶剤と相溶し得る凝固溶剤に浸漬することによつて、上記親水性重合体からなる半透膜が親水性ポリスルホン多孔性支持膜に一体化された複合半透膜を得るものである。

本発明において、ポリスルホン溶液を「白化させる」とは、親水性重合体からなる薄膜上に塗布した溶液が少なくとも一部透明性を失なつて白濁することをいい、このような白化現象はポリスルホン溶液におけるポリスルホンが少なくとも一部凝固することによつて起こるとみられる。このようにポリスルホン溶液を白化させるためには、ポリスルホン溶液を薄膜上に塗布し、放置する環境温度が重要であり、環境温度は15～40℃、好ましくは20～35℃の範囲である。この温度が低下すぎるとときは、ポリスルホン溶液が速やかに白化し、薄膜とポリスルホン多孔性膜との密着性

は良好であるが、ポリスルホン多孔性膜が強度に劣る。一方、環境温度が高すぎるとときは、ポリスルホン溶液が白化し難く、或いはポリスルホン溶液から溶剤が著しく蒸発し、この結果、得られる複合半透膜において薄膜状・半透膜に対するポリスルホン多孔性膜の裏面に緻密な層が生じて、液体の膜処理時に液体に対する抵抗を形成するので好ましくない。また、場合によつては、半透膜を膨潤させることがある点からも好ましくない。ポリスルホン溶液を白化させるための溶液塗布後の放置時間は環境温度によるが、環境温度が上記温度範囲であるとき、通常、0.5～10分の範囲であり、実用上約2～7分の範囲である。放置時間が短かすぎるとときは、ポリスルホン溶液の白化が生じず、また、余りに長く放置するとときは、ポリスルホン溶液の白化と共に、半透膜が膨潤したり、得られる複合半透膜が強度において劣るようになるからである。

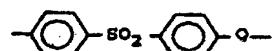
上記有機溶剤としては、上記要求を満足する限りは特に制限されないが、好ましい一例としてシ

クロヘキサンを挙げることができる。また、必要に応じて、この第1の有機溶剤には、この有機溶剤と相溶性を有すると共に、上記親水性重合体と上記ポリスルホンとの両者を溶解する第2の有機溶剤を含有させることができる。このような第3の有機溶剤の好ましい例として、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等の非プロトン性極性有機溶剤を挙げることができる。

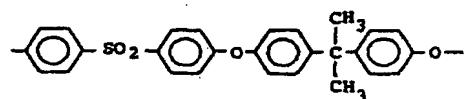
上記第1と第2の混合溶剤における両者の割合は、第1の有機溶剤100重量部に対して、第2の有機溶剤10重量部までであり、好ましくは5重量部までの範囲である。第1の有機溶剤100重量部について、第2の有機溶剤が10重量部よりも多いときは、親水性重合体よりなる半透膜が膨潤し、得られる複合半透膜の除去性能が低下したり、或いはポリスルホン溶液を半透膜上に塗布した後、所定時間放置しても白化しないことがあるからである。

ポリスルホン溶液の濃度は、通常、5～50重量%であるが、好ましくは10～30重量%である。

本発明において用い得るポリスルホンは既に種々のものが知られているが、例えば、次の繰返し単位を有するものが好ましく用いられる。



(III)



(IV)

前記したような親水性重合体からなる半透膜上に、上記ポリスルホン溶液を塗布し、所定時間放置して溶液を白化させた後、凝固溶剤に浸漬して、ポリスルホン溶液の溶剤を凝固溶剤と置換し、ポリスルホンを多孔性膜に凝固させることによつて、本発明による複合半透膜を得ることができる。従つて、凝固溶剤は、ポリスルホン及び親水性重合

体のいずれをも溶解しないが、ポリスルホン溶液を形成する有機溶剤と相溶し得ることを要し、また、かかる要求を満足する限りは任意の溶剤を用いることができるが、代表的には特に炭素数1～4の脂肪族アルコール、特にメタノールやエタノールが好ましく用いられる。

本発明においては、このようにして得られる複合半透膜は上記のようにエタノール等のアルコールを含有しているので、必要に応じて、膜を水中に浸漬すれば、アルコールを水と置換させることができる。また、必要に応じて、膜を熱処理することもできる。かかる熱処理は、好適には、熱水中に浸漬することにより行なうことができる。

本発明においては、以上のように、親水性重合体よりなる半透膜を予め調製し、この後に、この半透膜を溶解しない溶剤にポリスルホンを溶解させたポリスルホン溶液を半透膜上に塗布し、所定時間放置して溶液を白化させた後、凝固溶剤に浸漬してポリスルホンを多孔性膜化するので、従来の方法では困難であった親水性重合体からなる半

透膜が疎水性のポリスルホン多孔性膜に複合化された複合半透膜を ることができるのみならず、このように、親水性重合体からなる半透膜上でポリスルホン溶液を白化させるので、親水性半透膜と疎水性ポリスルホン多孔性支持膜とが密着性にすぐれると共に、50 kPa/mの圧力にもよく耐えることができる。

また、このようにして得られる複合半透膜は、厚みが実質的に0.5～1 μm、通常は0.6～0.8 μmである半透性を有する親水性重合体薄膜が、実質的に孔径0.1～2 μm、通常は0.3～1.5 μmである微孔を有するスポンジ状の多孔質層に直接に一体的に支持された特異な構造を有する。即ち、従来の複合半透膜は、前記したように、予め調製したポリスルホン限外透過膜上に重合体を溶解した製膜溶液を塗布するために、ポリスルホン限外透過膜は表面の緻密なスキン層に連続する所謂中間層として、孔径が実質的に0.001～0.1 μmである微孔を有する比較的緻密な多孔質層を有し、この多孔質層が孔径が実質的に0.1～0.5 μ

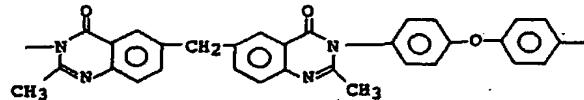
mである微孔を有する粗なスポンジ状の多孔質層に一体的に支持されている。

また、膜全体がポリキナゾロンよりなる異方性構造を有する逆浸透膜は、その理由は必ずしも明らかではないが、一旦乾燥するときは、著しく収縮し、その後に水に再浸漬しても、最早透水性を有しないが、本発明による複合半透膜は乾燥によつても収縮せず、しかも、乾燥した後も、これを水に再浸漬するときは、当初と同じ透水性を有する。更に、ポリキナゾロンよりなる逆浸透膜は、上記した膜収縮と関連して、その膜性能が温度に対して不安定であり、熱履歴性を有する。即ち、処理液体の温度が変化する場合、例えば、低温、高温及び常温の液体をこの順序で分離処理したとき、当初の低温の液体の処理時に比較して、最後の低温の液体の処理時の透水速度は小さく、また、除去率も低下する。しかし、本発明の複合膜によれば、膜性能にはかかる温度履歴は認められず、処理液体の温度変化にかかわらず、同じ温度の処理液体に対しては同じ膜性能を示す。

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

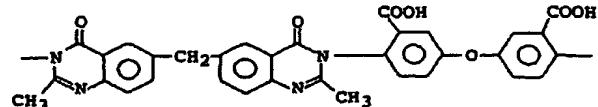
実施例 1

70モル%のビスキナゾロン単位



(V)

と、30モル%のビスキナゾロン単位



(VI)

とを有する実質的に線状であるポリキナゾロン0.05gをクロロホルム2mlとメタノール0.3mlとからなる混合溶剤に溶解し、平均孔径1.0 μmの滤紙を用いて加压通過して、重合体濃度1.5重量

%の溶液を得た。

この溶液を25℃の空気雰囲気中で厚み55μmにガラス板上に塗布し、30秒間放置し、溶剤を自然蒸発させて、厚み0.5μmの薄膜を得た。この膜の水との接触角は58°であつた。

次いで、前記式(Ⅲ)で表わされ、薄膜としたときの水との接触角が73°であるポリスルホン(ICI社製300P)20重量部をシクロヘキサン60重量部とN-メチル-2-ピロリドン20重量部との混合溶剤中に80℃に加熱して溶解し、10μmの滤紙で滤過したポリスルホンの20重量%溶液を調製した。室温にて上記薄膜上に厚み16.5μmで塗布し、27℃の室温にて3分間放置して溶液を白化させた後、エタノール中に浸漬し、30分間放置して、ポリスルホンを凝固させた。この後、水中に浸漬し、エタノールを水と置換したところ、親水性高分子よりなる半透膜がポリスルホン膜より剥離することなく、複合半透膜を一体としてガラス板より引剝すことができた。この後、この複合半透膜を80℃の熱水中

理した際の10分後、20分後、30分後及び再び25℃の食塩水溶液を処理したときの塩除去率はすべて98.0%であり、透水速度はそれぞれ0.12m³/m²・日、0.12m³/m²・日、0.12m³/m²・日及び0.03m³/m²・日であり、食塩水溶液の温度変化にかかわらず、所定の温度ではほぼ一定の除去率及び透水速度を有し、従つて、膜性能は温度履歴を有さず、同じ温度の処理液体に対しては同じ膜性能を示す。

本実施例により得られた複合半透膜は、その電子顕微鏡写真による観察の結果、膜表面に厚みが約0.7μmの薄膜状のポリキナゾロン半透膜を有し、この半透膜が孔径が実質的に0.3~1.5μmである微孔を有する粗な多孔質層に直接に一体的に支持されている。尚、複合膜下部は一部空洞を有する指状構造を呈している。

実施例2

実施例1と同じポリキナゾロンよりなる半透膜上に、ポリスルホン溶液の組成、この溶液を半透膜上に塗布する際の温度及び/又は塗布後の放置

に浸漬して、熱処理を施した。このようにして得た複合半透膜のポリキナゾロン半透膜表面にセロハンテープを貼着して、引剝し試験を行なつたが、半透膜はポリスルホン多孔性膜より剥離しなかつた。

ポリキナゾロンの薄膜側が原液と接触するよう、この複合半透膜を逆浸透試験装置に取付け、濃度5000ppmの食塩水溶液を原液とし、25℃、5.0kg/cm²の条件で脱塩処理を行なつた結果、塩除去率98.0%、透水速度0.04m³/m²・日であつた。

次に、この複合半透膜を25℃の空気中に8時間放置乾燥したが、膜の収縮は認められず、また、水中に再浸漬したとき、当初と全く同じ膜性能を保持していた。

また、膜性能の温度履歴性をみるために、50kg/cm²の条件下に当初25℃の食塩水溶液を逆浸透分離し、次に、80℃の熱食塩水溶液を所定時間にわたつて処理した後に、再び25℃の食塩水を処理した。その結果、80℃の食塩水溶液を処

時間を種々に変えて、実施例1と同様にして複合半透膜を得た。これらの製膜条件及び実施例1と同様にして測定した膜性能を表に示す。

実施例3

実施例1と同じポリキナゾロン0.5gをトリクロルエチレン1.8g及びメタノール1.8gとからなる混合溶剤に溶解し、更に、これにN-メチル-2-ピロリドン1gと硝酸リチウム150mgとを添加し、攪拌した後、平均孔径10μmの滤紙を用いて滤過して重合体濃度2.3重量%製膜溶液を得た。

この製膜溶液を25℃の空気雰囲気中でガラス板上に塗布し、10秒間放置して大部分のトリクロルエチレンを自然蒸発させた後、50℃の熱風を30秒間送風して溶剤を蒸発させたところ、干涉色を有する薄膜が形成された。次いで、80℃の乾燥器中に約1時間放置、加熱して残余の溶剤を蒸発除去させて、厚み約0.5μmの薄膜を得た。

この薄膜上に実施例1と同じポリスルホン溶液を塗布し、実施例1と同様にして複合半透膜を得

実験	ボリスルホン溶液配合(重量部)			製膜条件			膜性能	
	ボリスルホン	シクロヘキサン	NMP	放置条件 (℃)	凝固溶剤 (分)	除塩率 (%)	透水速度 (m ³ /m ² ・日)	
1	30	100	0	20	3	98.3	0.04	
2	30	100	0	25	3	97.6	0.04	
3	30	100	0	30	3	98.2	0.04	
4	30	100	0	35	3	98.1	0.03	
5	30	100	1	27	3	98.4	0.04	
6	30	100	5	27	3	97.8	0.04	
7	30	100	10	27	3	98.3	0.04	
8	30	100	0	27	2	97.2	0.04	
9	30	100	0	27	5	97.6	0.04	
10	30	100	0	27	7	98.1	0.04	
11	30	100	0	27	3	98.0	0.04	

(注) NMP = N-メチル-2-ビロリドン

た。この複合半透膜の除塩率は95.0%、透水速度は0.8 m³/m²・日であつた。また、実施例1と同様に引削し試験を行なつたが、薄膜状の半透膜はボリスルホン多孔膜より剥離しなかつた。

比較例1

実施例1と同じポリキナゾロンよりなる半透膜上に、直接に実施例1と同じボリスルホン溶液を塗布し、直ちにエタノール中に浸漬し、更に水中に浸漬した。このようにして得た複合半透膜をガラス板より引き剝がしたところ、半透膜がガラス板上に残り、ボリスルホン多孔性膜と一体化された複合半透膜を得ることができなかつた。

比較例2

実施例1と同じポリキナゾロン5gと塩化リチウム1gをN-メチル-2-ビロリドン28gに溶解し、10μmの滤紙にて加圧滤過して製膜溶液を調製した。

この製膜溶液を25℃の空気雰囲気中でガラス板上に291μmの厚みに塗布し、130℃の乾燥器内で5分間乾燥して溶剤を蒸発させた後、6

℃の水中に浸漬して、ポリキナゾロンを凝固させた。

実施例1と同じ条件下で測定したこの半透膜の塩除去率は97.0%、透水速度0.26 m³/m²・日であつた。

また、この半透膜を25℃の空气中で8時間放置乾燥したとき、長さで約20%の収縮が生じると共に、このように一旦収縮した膜は、水中に浸漬しても当初の大きさに戻らず、また、透水性を全く有しなかつた。

次に、膜性能の温度履歴性をみるために、実施例1と同様に50℃/mの圧力下に温度の異なる食塩水溶液を順次逆浸透分離したところ、80℃において10分後、20分後、30分後及び25℃に戻したときの塩除去率はそれぞれ94.0%、94.1%、94.4%及び90.2%、透水速度はそれぞれ0.35 m³/m²・日、0.29 m³/m²・日、0.27 m³/m²・日及び0.08 m³/m²・日であつて、高温の水溶液を処理した後、常温で処理したとき、透水速度及び塩除去率の低下が著しく、膜性能の

温度履歴性が強い。尚、80℃の食塩水溶液を処理した間に、膜は不可逆的に長さが約6%収縮したことが認められた。

特許出願人 日東電気工業株式会社

代理人 弁理士 牧野逸郎

手続補正(方式)

昭和59年12月12日

許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和59年特許願第166874号

2. 発明の名称

複合半透膜及びその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪府茨木市下総積1丁目1番2号

名称 日東電気工業株式会社

4. 代理人

住所 大阪市西区新町1丁目8番3号

新町七福ビル

氏名 弁理士(7912)牧野逸郎

〒550 電話(06)531-4181

5. 補正命令の日付 昭和59年11月 7日

(発送日 昭和59年11月27日)

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象 参考写真及び明細書第28頁

8. 補正の内容 別紙のとおり

特
59.11
出願

補正の内容

(1) 第1図、第2図及び第3図の参考写真及び明細書第28頁の参考写真の説明を削除する。

以上